

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-167475

(43)Date of publication of application : 22.06.2001

(51)Int.Cl.

G11B 7/24
B41M 5/26

(21)Application number : 2000-018541

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 27.01.2000

(72)Inventor : NONAKA TOSHINAKA
ARAI TAKESHI
NAGINO KUNIHISA

(30)Priority

Priority number : 11020535	Priority date : 28.01.1999	Priority country : JP
11113788	21.04.1999	
11278880	30.09.1999	JP

JP

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a rewritable phase change optical recording medium less liable to suffer deterioration due to repetitive overwriting, excellent in shelf durability and ensuring good erasure characteristics even under recording conditions of high linear velocity and high density.

SOLUTION: The optical recording medium wherein the recording and erasure of information are carried out by a phase change between amorphous and crystalline phases is constituted of a contact layer 1 consisting of a compound obtained by combining an element M1

pertaining to the family IIIA to VIB of the 2nd of 6th period in the Periodic Table except carbon with oxygen or a compound obtained by combining an element M2 pertaining to the group IIIA to VIB of the 2nd to the 6th period in the Periodic Table with carbon and a recording layer consisting of a compound represented by a formula (I) $[(\text{Ge}_{0.5}\text{Te}_{0.5}) \times (\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{0.6})^{1-X}]^{1-Y} \text{ZSbYAZ}$, where A expresses elements belonging to the family A to VIB of the 2nd to 6th period except Ge, Sb and Te.

A G O U S B O I C E I A I S S A I I

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	09.08.2000
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	06.04.2004

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-167475

(P2001-167475A)

(43) 公開日 平成13年6月22日 (2001.6.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ド [*] (参考)
G 1 1 B 7/24	5 3 3	G 1 1 B 7/24	5 3 3 H 2 H 1 1 1
	5 1 6		5 1 6 5 D 0 2 9
	5 3 8		5 3 8 K
B 4 1 M 5/26		B 4 1 M 5/26	X

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-18541 (P2000-18541)

(22) 出願日 平成12年1月27日 (2000.1.27)

(31) 優先権主張番号 特願平11-20535

(32) 優先日 平成11年1月28日 (1999.1.28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平11-113788

(32) 優先日 平成11年4月21日 (1999.4.21)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平11-278880

(32) 優先日 平成11年9月30日 (1999.9.30)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 野中 敏央

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 新井 猛

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 薮野 邦久

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 繰り返しオーバーライトによる劣化が少なく保存耐久性に優れ、高線速高密度の記録条件においても良好な消去特性が得られ書換可能相変化光記録媒体を提供する。

【解決手段】 情報の記録及び消去が、非晶相と結晶相間の相変化により行われる光記録媒体において接触層1が炭素を除く第2第6周期の3Aから6B族の元素M1と酸素との化合物または第2から第6周期の3Aから6B族の元素M2と炭素との化合物からなり、記録層が式

(I) からなるように構成する。

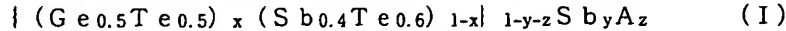
$$\{ (G e_{0.5} T e_{0.5})_x (S b_{0.4} T e_{0.6})_{1-x} \}_{1-y-z}$$

$$S b_y A_z \quad (I)$$

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 記録層に光を照射することによって、情報の記録、消去、再生が可能であり、情報の記録及び消去が、非晶相と結晶相の間の相変化により行われ、基板上に少なくとも、記録層に接する接触層1および記録層がこの順で積層されている光記録媒体であって、前記接



(式中、Aは、元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属するGe、Sb、Teを除く元素を表し、x、y、zは数を表し、かつ次の関係を満たす。

$$0.2 \leq x \leq 0.8, 0.01 \leq y \leq 0.07, z = 0 \text{ もしくは } 0.2 \leq x \leq 0.8, 0 \leq y \leq 0.07, 0 < z \leq 0.2$$

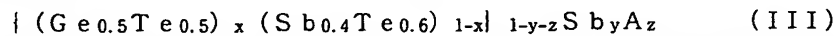
からなり、5m/s以上の線速度での最短マーク長0.7μm以下のマーク長記録に用いることを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素M1と酸素とが化合してなる物質および元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素M2と炭素とが化合してなる物質の酸素含有量および炭素含有量がいずれも化学量論比未満であることを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

【請求項3】 元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素M1と酸素とが化合してなる物質が下記式(II)



(式中、xは数を表し、かつ0<X≤2.0を満たす。)で表されるアルミの酸化物であることを特徴とする請求項2記載の光記録媒体。



(式中、Aは、元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属するGe、Sb、Teを除く元素を表し、x、y、zは数を表し、かつ次の関係を満たす。

$$0.2 \leq x \leq 0.95, 0.02 \leq y \leq 0.07, z = 0 \text{ もしくは } 0.2 \leq x \leq 0.95, 0 \leq y \leq 0.07, 0.001 \leq z \leq 0.2$$

からなることを特徴とする光記録媒体。

【請求項8】 元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素M1と酸素とが化合してなる物質および元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素M2と炭素とが化合してなる物質の酸素含有量および炭素含有量がいずれも化学量論比未満であることを特徴とする請求項7記載の光記録媒体。

【請求項9】 元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素M1と酸素とが化

2

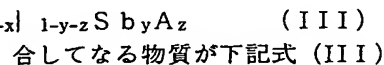
*触層1が元素周期律表における炭素を除く第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素M1と酸素とが化合してなる物質、元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素M2と炭素とが化合してなる物質、から選ばれた少なくとも1種からなり、前記記録層が下記式(I)

※【請求項4】 基板と接触層1の間に、ZnSとSiO₂を含む誘電体層を設けたことを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

【請求項5】 基板上に少なくとも、記録層に接する接触層1、記録層、記録層に接する接触層2および反射層がこの順で積層されていることを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

【請求項6】 基板上に少なくとも、第1誘電体層、記録層に接する接触層1、記録層、記録層に接する接触層2、第2誘電体層および反射層がこの順で積層されていることを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

【請求項7】 記録層に光を照射することによって、情報の記録、消去、再生が可能であり、情報の記録及び消去が、非晶相と結晶相の間の相変化により行われ、基板上に少なくとも、記録層に接する接触層1、記録層および記録層に接する接触層2がこの順で積層されている光記録媒体であって、前記接触層1および2が元素周期律表における炭素を除く第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素M1と酸素とが化合してなる物質、元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素M2と炭素とが化合してなる物質、から選ばれた少なくとも1種からなり、前記記録層が下記式(III)、



合してなる物質が下記式(III)



(式中、xは数を表し、かつ0<X≤2.0を満たす。)で表されるアルミの酸化物であることを特徴とする請求項8記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光の照射により、情報の記録、消去、再生が可能である光情報記録媒体に関するものである。特に、本発明は、記録情報の消去、書換機能を有し、情報信号を高速かつ、高密度に記録可能な光ディスク、光カード、光テープなどの書換可能相変化型光記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来の書換可能相変化型光記録媒体の技術は、以下のごときものである。これらの光記録媒体は、テルルなどを主成分とする記録層を有し、記録時は、結晶状態の記録層に集束したレーザー光パルスを短

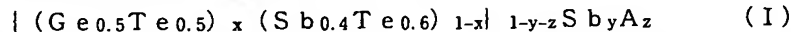
3

時間照射し、記録層を部分的に熔融する。熔融した部分は熱拡散により急冷され、固化し、アモルファス状態の記録マークが形成される。この記録マークの光線反射率は、結晶状態より低く、光学的に記録信号として再生可能である。また、消去時には、記録マーク部分にレーザー光を照射し、記録層の融点以下、結晶化温度以上の温度に加熱することによって、アモルファス状態の記録マークを結晶化し、もとの未記録状態にもどす。

【0003】これらの書換可能相変化型光記録媒体の記録層の材料としては、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ などの合金 (N.Y. amada et al. Proc. Int. Symp. on Optical Memory 1987 p 61-66) が知られている。これらTe合金を記録層とした光記録媒体では、結晶化速度が速く、照射パワーを調整するだけで、円形の1ビームによる高速のオーバーライトが可能である。これらの記録層を使用した光記録媒体では、通常、記録層の両面に耐熱性と透光性を有する誘電体層をそれぞれ1層ずつ設け、記録時に記録層に変形、開口が発生することを防いでいる。さらに、光ビーム入射方向と反対側の誘電体層に、光反射性のAlなどの金属反射層を積層して設け、光学的な干渉効果により再生時の信号コントラストを改善する技術が知られている。

【0004】また、記録層に接する保護層材料として、ZnS (西内ら、第35回応用物理学関係連合講演会予稿集28P-ZQ-3、P. 842 (1988)) や内部応力の少ない材料としてZnSと SiO_2 の混合膜 (胡桃沢利光ら、第35回応用物理学関係連合講演会予稿集28P-ZQ-3、P. 839 (1988)) などの硫化物からなるものが知られている。

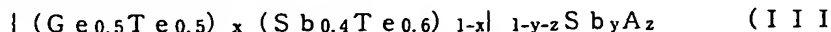
【0005】前述の従来の書換可能相変化型光記録媒体における課題は、以下のようなものである。記録層に接する層としてZnSなどの硫化物を含む層を用いると、*



(式中、Aは、元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属するGe、Sb、Teを除く元素を表し、x、y、zは数を表し、かつ次の関係を満たす。

$0.2 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.07$ 、 $z = 0$ もしくは、 $0.2 \leq x \leq 0.8$ 、 $0 \leq y \leq 0.07$ 、 $0 < z \leq 0.2$)

からなり、5m/s以上の線速度での最短マーク長0.7μm以下のマーク長記録に用いることを特徴とする光記録媒体、もしくは、記録層に光を照射することによって、情報の記録、消去、再生が可能であり、情報の記録及び消去が、非晶相と結晶相の間の相変化により行わ



(式中、Aは、元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属するGe、Sb、Teを除く元素を表し、x、y、zは数を表し、かつ次の関係を

4

*記録層の消去特性が低下するため、高線速、高密度の記録条件では十分な消去特性を得ることが困難であったり、繰り返し記録に信号振幅低下や消去特性の低下が起き、再生信号ジッター値の悪化が起きるという問題点がある。

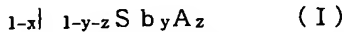
【0006】また、記録層に接する硫化物を含まない層として、特開平2-139283号公報に炭素および硼素からなる層を用い、記録層に $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ を用いる技術が開示されているが、この組成の記録層ではアモルファス状態の安定性が低く、記録信号の長期保存性が悪く、高密度記録の一つの手法である記録マークのエッジ部で検出を行うマーク長記録では特にその影響が大きく、実用に適さないという問題がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高線速、高密度の記録条件においても記録、消去、オーバーライト特性が良好であり、かつ記録信号の長期保存性、すなわちアーカイバル特性に優れていることを特徴とする書換可能相変化型光記録媒体を提供することにある。

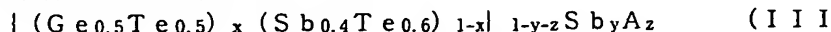
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、記録層に光を照射することによって、情報の記録、消去、再生が可能であり、情報の記録及び消去が、非晶相と結晶相の間の相変化により行われ、基板上に少なくとも、記録層に接する接触層1および記録層がこの順で積層されている光記録媒体であって、前記接触層1が元素周期律表における炭素を除く第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素M1と酸素とが化合してなる物質、元素周期律表における第3周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素M2と炭素とが化合してなる物質、から選ばれた少なくとも1種からなり、前記記録層が下記式



※れ、基板上に少なくとも、記録層に接する接触層1、記録層および記録層に接する接触層2がこの順で積層されている光記録媒体であって、前記接触層基板上に少なくとも、記録層に接する接触層1、記録層および記録層に接する接触層2がこの順で積層されている光記録媒体であって、前記接触層1および2が元素周期律表における炭素を除く第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素M1と酸素とが化合してなる物質、元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素M2と炭素とが化合してなる物質、から選ばれた少なくとも1種からなり、前記記録層が下記式

(III)、



満たす。

$0.2 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.07$ 、 $z =$

0

5

もしくは、 $0.2 \leq x \leq 0.95$ 、 $0 \leq y \leq 0.07$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.2$

からなることを特徴とする光記録媒体である。

【0009】

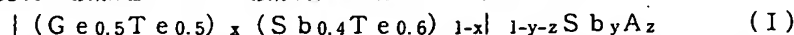
【発明の実施の形態】本発明が解決しようとする課題である高線速、高密度での良好な記録、消去、繰り返し記録耐久性と記録信号のアーカイバル特性の両立を困難にしている原因は、記録層に接する層が硫化物からなる場合、記録層との相互作用が非常に強く、記録層がアモルファスから結晶へ相変化を起こす際の記録層内の原子配列変化が起こりにくくなり、結晶化速度が小さくなるため、結晶化速度が非常に高いアモルファス状態が不安定な記録層を用いなければ、十分な消去特性が得られないこと、繰り返し記録時に硫化物層中の硫黄の記録層中への拡散による記録層組成の変化による結晶化速度およびコントラストの低下がおきることにあると考えられる。

【0010】本発明者らは鋭意研究を行うことにより、接触層1および接触層2に元素周期律表における炭素を除く第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素M1と酸素とが化合してなる物質、元素周期律表における第3周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素M2と炭素とが化合してなる物質、から選ばれた少なくとも1種からなる層を用いることでアモルファスが安定な記録層において高い結晶化速度を得ることができ、高線速、高密度での良好な記録、消去、繰り返し記録耐久性と記録信号のアーカイバル特性の両立ができることを見いだした。

【0011】すなわち、本発明の光記録媒体の構成部材の代表的な層構成は、透明基板上に第1誘電体層、接触層1、記録層、接触層2、第1誘電体層、反射層をこの順に積層したものである。但しこれに限定するものではなく、例えば接触層と反射層の間に吸収量補正層を挿入したりすることも好ましく用いることができる。

【0012】本発明の接触層1および接触層2は、元素周期律表における炭素を除く第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素M1と酸素とが化合してなる物質、元素周期律表における第3周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素M2と炭素とが化合してなる物質から選ばれた少なくとも1種からなることが必要である。本発明でいう元素M1、M2とは、具体的にはB、Al、Si、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、La、Hf、Ta、W、Re、Ir、Tl、Pbから選ばれた少なくとも一種のことである。

【0013】記録層との接着力が強くなり、接触層1と記録層、記録層と接触層2との界面での層間剥離が起きにくくなるため、本発明の接触層1および接触層2の酸*

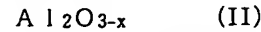


式中Aは、元素周期律表における第2周期から第6周期

6

*素含有量、炭素含有量が化学量論比未満であることが好ましい。

【0014】接触層1および接触層2の材料としては、消去特性に優れることと、長期保存時に層間剥離が起きにくいことから、下記式(II)で表されるアルミの酸化物が好ましい。



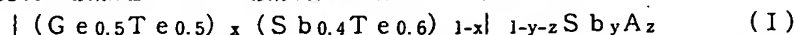
(式中、xは数を表し、かつ、 $0 < x \leq 2.0$ を満たす。)

x=0では、記録層との接着性が不十分で、長期保存時や繰り返し記録時に層間剥離やバーストが発生することがある。x>2.0では、記録層と反応しやすく、繰り返し記録時に消去特性の低下や信号振幅の低下が起きやすくなったり、バースト欠陥が発生しやすくなる。バースト欠陥の発生が極めて起こりにくくなることから、xは0.05以上であることが好ましく、1.8未満であることが好ましい。

【0015】記録層は薄膜状態で用いられるため、記録層に接する接触層の物性、材質や状態など記録層との界面が記録層の結晶化速度や化学的に準安定状態であるアモルファス状態の保存安定性に大きく影響を及ぼす。記録層に接触する層に硫化物を用いると、記録層の結晶化速度は遅くなるため、高線速、高密度で記録を行う場合に適さない。元素周期律表における炭素を除く第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素M1と酸素とが化合してなる物質、元素周期律表における第3周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素M2と炭素とが化合してなる物質からなる層は、記録層に接する層として用いると、記録層の結晶化速度が高くなるため、高線速、高密度で記録を行うのに適した層である。

【0016】第1誘電体層の材質としては、記録光波長において実質的に透明であり、かつその屈折率が、透明基板の屈折率より大きく、記録層の屈折率より小さいものが好ましい。具体的にはZnSの薄膜、Si、Ge、Ti、Zr、Ta、Nbなどの金属の酸化物の薄膜、Si、Geなどの窒化物の薄膜、Zr、Hfなどの窒化物の薄膜、およびこれらの化合物の混合物の膜が耐熱性が高いことから好ましい。特に、ZnSとSiO₂の混合物からなる膜は、繰り返しオーバーライトによる劣化が起きにくいことから好ましい。特に、ZnSとSiO₂と炭素の混合物は、膜の残留応力が小さいこと、記録、消去の繰り返しによっても、記録感度、キャリア対ノイズ比(C/N)、消去率などの劣化が起きにくいことから好ましい。膜の厚さは光学的な条件や生産性の点から、10~500nmが好ましい。

【0017】本発明の記録層の組成は、接触層1を用いる場合は、下記式(I)で示される範囲にあることが必要である。



の3A族から6B族に属するGe、Sb、Te以外の元

50

7

素、すなわち Al、Si、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、La、Hf、Ta、W、Re、Ir、Tl、Pb、Pt、Au から選ばれた少なくとも一種を表し、 x 、 y 、 z は数を表し、かつ次の関係を満たす。

$0.2 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.07$ 、 $z = 0$ もしくは、 $0.2 \leq x \leq 0.8$ 、 $0 \leq y \leq 0.07$ 、 $0 < z \leq 0.2$

$x < 0.2$ では、コントラストが小さくなり過ぎ、十分な信号強度を得られず、 $x > 0.8$ の場合は、結晶化速度が遅くなり、消去特性が悪化し、線速 5 m/s 以上かつ最短マーク長 $0.7 \mu\text{m}$ 以下の条件で、ダイレクトオーバーライトが困難になる。 $z = 0$ かつ、 $y < 0.01$ の場合は、アモルファスの安定性が低く、アーカイバル特性が悪くなる。 $y > 0.07$ の場合、長期保存後のオーバーライトが困難になる。 $z > 0.2$ の場合、結晶化速度が遅くなり、消去特性が悪化し、線速 5 m/s 以上かつ最短マーク長 $0.7 \mu\text{m}$ 以下の条件で、ダイレクトオーバーライトが困難になったり、相分離により繰り返し特性が大きく劣化したり、長期保存後のオーバーライトが困難になり、 $z = 0$ の場合はアモルファスの安定性が低く、アーカイバル特性が悪くなる。

【0018】接触層 1 とともに接触層 2 をも用いる場合は、記録層の結晶化速度がより速くなり、アモルファスの安定特性が変化するため、必要な組成範囲が、 $0.2 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.07$ かつ、 $z = 0$ 、もしくは、 $0.2 \leq x \leq 0.95$ 、 $0 \leq y \leq 0.07$ かつ $0.001 \leq z \leq 0.2$ となる。 $x < 0.2$ では、コントラストが小さくなり過ぎ、十分な信号強度を得られず、 $x > 0.95$ の場合は、結晶化速度が遅くなり、消去特性が悪化し、線速 5 m/s 以上かつ最短マーク長 $0.7 \mu\text{m}$ 以下の条件で、ダイレクトオーバーライトが困難になる。 $z = 0$ かつ、 $y < 0.02$ の場合は、アモルファスの安定性が低く、アーカイバル特性が悪くなる。 $y > 0.07$ の場合、長期保存後のオーバーライトが困難になる。 $z > 0.2$ の場合、結晶化速度が遅くなり、消去特性が悪化し、線速 5 m/s 以上かつ最短マーク長 $0.7 \mu\text{m}$ 以下の条件で、ダイレクトオーバーライトが困難になったり、相分離により繰り返し特性が大きく劣化したり、長期保存後のオーバーライトが困難になり、 $z \leq 0.001$ の場合はアモルファスの安定性が低く、アーカイバル特性が悪くなる。高いアーカイバル特性と長期保存後のオーバーライト特性の両立が実現できる点から、記録層の組成範囲は、 $0.2 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.030 \leq y \leq 0.06$ 、 $z = 0$ 、もしくは、 $0.2 \leq x \leq 0.8$ 、 $0 \leq y \leq 0.06$ 、 $0 < z \leq 0.2$ であることが好ましい。

【0019】また、上記記録層組成範囲と記録特性の関係は、DVD Specifications for Rewritable Disc/ Part

8

1. Physical Specifications Ver. 1.0 に記載されている規格に則ったディスク及び評価方法において、上記の傾向がより明瞭に現れる。

【0020】本発明の記録層の厚さとしては、 5 nm 以上 40 nm 以下であることが好ましい。記録層の厚さが上記よりも薄い場合は、繰返しオーバーライトによる記録特性の劣化が著しかったり、再生信号振幅を大きくすることが困難であったり、再生信号ノイズ比を大きくすることが困難であったりする傾向となり、また、記録層の厚さが上記よりも厚い場合は、繰返しオーバーライトによる記録層の移動が起りやすくジッタの悪化が激しくなる傾向となる。特に、マーク長記録を採用する場合は、ビットポジション記録の場合に比べ、記録、消去による記録層の移動が起りやすく、これを防ぐため、記録時の記録層の冷却をより大きくする必要があり、記録層の厚さは $10 \text{ nm} \sim 35 \text{ nm}$ がより好ましく、キャリア対ノイズ比 (C/N)、消去率などの記録特性に優れることから、より好ましくは $10 \text{ nm} \sim 26 \text{ nm}$ である。

【0021】本発明の第 2 誘電体層の材質は、第 1 誘電体層の材料としてあげたものと同様のものでも良いし、異種の材料であってもよい。厚さは、 3 nm 以上 50 nm 以下が好ましい。第 2 誘電体層の厚さが上記より薄いと、クラック、穴等の欠陥を生じ、繰返し耐久性が低下する傾向となり、また、第 2 誘電体層の厚さが、上記より厚いと記録層の冷却度が低くなる傾向となる。第 2 誘電体層の厚さは記録層の冷却に関し、より直接的に影響が大きく、より良好な消去特性や、繰返し耐久性を得るために、また、特にマーク長記録の場合に良好な記録・消去特性を得るために、 30 nm 以下がより効果的である。光を吸収し、記録、消去に効率的に熱エネルギーとして用いることができることから、透明でない材料から形成されることも好ましい。例えば、 ZnS と SiO_2 と炭素の混合物は、膜の残留応力が小さいこと、記録、消去の繰返しによっても、記録感度、キャリア対ノイズ比 (C/N)、消去率などの劣化が起きにくいことから好ましく、さらには炭素濃度が高い場合は、前述の接触層 2 に炭素を用いた場合と類似の高速、高密度記録に好ましい特徴を示すようになる。

【0022】反射層の材質としては、光反射性を有する金属、合金、および金属と金属化合物の混合物などがあげられる。具体的には、Al、Au、Ag、Cu などの高反射率の金属や、それを主成分とした合金、Al、Si などの窒化物、酸化物、カルコゲン化合物などの金属化合物が好ましい。Al、Au、Ag などの金属、及びこれらを主成分とする合金は、光反射性が高く、かつ熱伝導率を高くできることから特に好ましい。特に、材料の価格が安くできることから、Al や Ag を主成分とする合金が好ましい。Al を主成分とする場合は、耐腐食性が良好なことから、Al に Ti、Cr、Ta、Hf、Z

er、Mn、Pdから選ばれる少なくとも1種以上の金属を合計で0.5原子%以上5原子%以下添加した合金が好ましい。さらに、耐腐食性が良好でかつヒロックなどの発生が起りにくいことから、添加元素を合計で0.5原子%以上5原子%未満含む、Al-Hf-Pd合金、Al-Hf合金、Al-Ti合金、Al-Ti-Hf合金、Al-Cr合金、Al-Ta合金、Al-Ti-Cr合金、Al-Si-Mn合金のいずれかのAlを主成分とする合金で構成することが好ましい。これらAl合金のうちでも、次式で表される組成を有するAl-Hf-Pd合金は、特に優れた熱安定性を有するため、多数回の記録、消去の繰り返しにおいて、記録特性の劣化を少なくすることができる。

【0023】上述した反射層の厚さとしては、いずれの合金からなる場合にもおおむね10nm以上300nm以下、さらに好ましくは30~200nmとするのが好しい。

【0024】本発明の基板の材料としては、透明な各種の合成樹脂、透明ガラスなどが使用できる。ほこり、基板の傷などの影響をさけるために、透明基板を用い、集束した光ビームで基板側から記録を行うことが好ましく、このような透明基板材料としては、ガラス、ポリカーボネート、ポリメチル・メタクリレート、ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などがあげられる。特に、光学的複屈折率が小さく、吸湿性が小さく、成形が容易であることからポリカーボネート樹脂、アモルファス・ポリオレフィン樹脂が好ましい。

【0025】基板の厚さとしては、特に限定されるものではないが、0.01mm~5mmが実用的である。0.01mm未満では、基板側から集束した光ビームで記録する場合でも、ごみの影響を受け易くなり、5mmをこえる場合は、対物レンズの開口数を大きくすることが困難になり、照射光ビームスポットサイズが大きくなるため、記録密度を上げることが困難になる。

【0026】基板はフレキシブルなものであってもよいし、リジットなものであっても良い。フレキシブルな基板は、テープ状、シート状、カード状で使用する。リジットな基板は、カード状、あるいはディスク状で使用する。また、これらの基板は、記録層などを形成した後、2枚の基板を用いて、エアーサンドイッチ構造、エアーインシデント構造、密着張合わせ構造としてもよい。

【0027】本発明の光記録媒体の記録に用いる光源としては、レーザー光、ストロボ光のごとき高強度の光源があげられ、特に半導体レーザー光は、光源が小型化できること、消費電力が小さいこと、変調が容易であることから好ましい。

【0028】記録は結晶状態の記録層にレーザー光パルスなどを照射してアモルファスの記録マークを形成して行う。あるいは、反対に非晶状態の記録層に結晶状態の記録マークを形成しても良い。消去はレーザー光照射に

よって、アモルファスの記録マークを結晶化するか、もしくは、結晶状態の記録マークをアモルファス化して行うことができる。記録速度を高速化でき、かつ記録層の変形が発生しにくいことから記録時はアモルファスの記録マークを形成し、消去時は結晶化を行う方法が好ましい。また、記録マーク形成時は光強度を高く、消去時はやや弱くし、1回の光ビームの照射により書換を行う1ビーム・オーバーライトは、書換の所用時間が短くなることから好ましい。

10 【0029】次に、本発明の光記録媒体の製造方法について述べる。第1誘電体層、接触層1、記録層、接触層2、第2誘電体層、反射層などを基板上に形成する方法としては、真空中での薄膜形成法、例えば真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などがあげられる。特に組成、膜厚のコントロールが容易であることから、スパッタリング法が好ましい。スパッタリング法の一つである、真空槽内のガスと反応させながら膜堆積を行う反応性スパッタリングなども好ましくもちいることができる方法である。形成する記録層などの厚さの制御は、水晶振動子膜厚計などで、堆積状態をモニタリングすることで、容易に行える。

【0030】また、本発明の効果を著しく損なわない範囲において、反射層を形成した後、傷、変形の防止などのため、ZnS、SiO₂、ZnSとSiO₂の混合物などの誘電体層あるいは紫外線硬化樹脂などの保護層などを必要に応じて設けてもよい。

【0031】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

30 (分析、測定方法) 反射層、記録層の組成は、ICP発光分析(セイコー電子工業(株)製、SPS4000)により確認した。接触層1および接触2の組成はX線光電子分光分析(SSI社製、SSX-100)およびラザフォード後方散乱法(日新ハイボルテージ(株)製、AN-2500)により調べた。各層の形成中の膜厚は、水晶振動子膜厚計によりモニターした。また各層の厚さは、走査型あるいは透過型電子顕微鏡で断面を観察することにより測定した。

40 【0032】スパッタリングにより成膜した光記録媒体は、記録を行う前にあらかじめ波長830nmの半導体レーザーのビームでディスク全面の記録層を結晶化し初期化した。

【0033】実施例1から14および比較例1から3においては記録特性を下記の条件1で測定し、実施例15、16の記録特性測定を条件2で行った。

50 【0034】条件1:記録トラックに線速度6m/秒の条件で、対物レンズの開口数0.6、半導体レーザーの波長660nmの光学ヘッドを有する光ディスク評価装置を使用して、8/16変調のランダムパターンをマーク長記録によって1万回オーバーライトした。この時、記録レーザー波形は、マルチパルスを用いた。また、この

時のウィンドウ幅は、34 nsとした（この場合の最短マーク長は0.63 μmであった）。記録パワー、消去パワーは各ディスクで最適なパワーにした。ジッタはタイムインターバルアナライザにより測定した。信号波形の振幅の低下、バースト欠陥の有無はオシロスコープにより観察した。

【0035】条件2：記録トラックに線速度8.2 m/秒の条件で、対物レンズの開口数0.6、半導体レーザーの波長660 nmの光学ヘッドを有する光ディスク評価装置を使用して、8/16変調のランダムパターンのマーク長記録を行った。この時、記録レーザー波形は、マルチパルスを用いた。また、この時のウィンドウ幅は、17 nsとした（この場合の最短マーク長は0.42 μmであった）。記録パワー、消去パワーは各ディスクで最適なパワーにした。ジッタはタイムインターバルアナライザにより測定した。

（実施例1）毎分30回転で回転させている、厚さ0.6 mm、直径12 cm、1.48 μmピッチの案内溝付きのポリカーボネート製基板（ランド幅0.74 μm、グループ幅0.74 μm）上に、以下のスパッタリング成膜を行った。まず、真空容器内を1×10⁻³ Paまで排気した後、2×10⁻¹ PaのArガス雰囲気中でSiO₂を20 mol%添加したZnSをスパッタし、基板上に膜厚93 nmの第1誘電体層を形成した。次に、SiCターゲット上にSiチップを乗せたものをスパッタし、厚さ2 nmのSi_{1.5}C_{0.5}層の接触層1を形成した。続いて、Ge、Sb、Teからなる合金ターゲットをスパッタして、厚さ19 nmの組成Ge_{17.1}Sb_{27.6}Te_{55.3}〔すなわち (Ge_{0.5}Te_{0.5}) 0.349 (Sb_{0.4}Te_{0.6}) 0.651〕の記録層を得た。さらに第2誘電体層として第1誘電体層と同じZnS・SiO₂を15 nm形成し、この上にAl_{97.5}Cr_{2.5}合金をスパッタして膜厚110 nmの反射層を形成した。このディスクを真空容器より取り出した後、この反射層上にアクリル系紫外線硬化樹脂（大日本インキ（株）製SD-101）をスピンコートし、紫外線照射により硬化させて膜厚3 μmの樹脂層を形成し、次にスクリーン印刷機を用いて遅効性の紫外線効果効果樹脂を塗布し、紫外線を照射した後、同様に作製したディスク2枚を貼り合わせて本発明の光記録媒体を得た。

【0036】1万回オーバーライト後のジッタを測定したところ、3.05 nsであり、ウィンドウ幅の9%と実用上十分小さいと確認できた。信号の振幅は、10回オーバーライト後の信号の振幅と比べてほとんど変化がなく、バースト欠陥も見られなかった。また、このディスクに1回記録を行い、その時のバイトエラーレートを測定したところ2.2×10⁻⁵であった。記録した状態のまま、大気中、80℃の条件で100時間放置した。この後、同じ部分のバイトエラーレートを測定したところ、3.8×10⁻⁵とほとんど変化がなかった。さら

に、この部分を1回オーバーライトしたところ、バイトエラーレートは、4.6×10⁻⁵とほとんど変化がないことが確認できた。この時のジッタは、3.39 nsであり、ウィンドウ幅の10%と良好な値であった。層間剥離が発生していないことも目視で確認した。

【0037】（実施例2）記録層の組成をGe_{17.1}Sb_{29.8}Te_{53.1}〔すなわち (Ge_{0.5}Te_{0.5}) 0.363 (Sb_{0.4}Te_{0.6}) 0.637〕とし、記録層と第2誘電体層の間に接触層1と同様の厚さ2 nmのSi_{1.5}C_{0.5}の接触層2を形成した以外は実施例1と同様にしてディスクを作製した。5万回オーバーライト後のジッタを測定したところ、3.06 nsであり、ウィンドウ幅の9%と実用上十分小さいと確認できた。信号の振幅は、10回オーバーライト後の信号の振幅と比べてほとんど変化がなく、バースト欠陥も見られなかった。また、このディスクに1回記録を行い、その時のバイトエラーレートを測定したところ2.5×10⁻⁵であった。記録した状態のまま、大気中、80℃の条件で100時間放置した。この後、同じ部分のバイトエラーレートを測定したところ、3.3×10⁻⁵とほとんど変化がなかった。さらに、この部分を1回オーバーライトしたところ、バイトエラーレートは、4.0×10⁻⁵とほとんど変化がないことが確認できた。この時のジッタは、ウィンドウ幅の10%と良好な値であった。層間剥離が発生していないことも目視で確認した。

【0038】（実施例3）記録層の組成をGe_{20.1}Sb_{25.5}Te_{54.4}〔すなわち (Ge_{0.5}Te_{0.5}) 0.413 (Sb_{0.4}Te_{0.6}) 0.587〕とし、Zrターゲットを酸素40%、アルゴン60%の混合ガスでスパッタして厚さ2 nmのZrO_{0.3}接触層1を作製した以外は実施例1と同様にしてディスクを作製した。1万回オーバーライト後のジッタを測定したところ、3.05 nsであり、ウィンドウ幅の9%と実用上十分小さいと確認できた。信号の振幅は、10回オーバーライト後の信号の振幅と比べてほとんど変化がなく、バースト欠陥も見られなかった。また、このディスクに1回記録を行い、その時のバイトエラーレートを測定したところ2.9×10⁻⁵であった。記録した状態のまま、大気中、80℃の条件で100時間放置した。この後、同じ部分のバイトエラーレートを測定したところ、4.1×10⁻⁵とほとんど変化がなかった。さらに、この部分を1回オーバーライトしたところ、バイトエラーレートは、4.9×10⁻⁵とほとんど変化がないことが確認できた。この時のジッタは、3.39 nsであり、ウィンドウ幅の10%と良好な値であった。層間剥離が発生していないことも目視で確認した。

【0039】（実施例4）記録層の組成をGe_{18.3}Sb_{28.3}Te_{53.4}〔すなわち (Ge_{0.5}Te_{0.5}) 0.385 (Sb_{0.4}Te_{0.6}) 0.615〕とし、記録層と第2誘電体層の間に接触層1と同様の厚さ

13

2 nm の $ZrO_{0.3}$ 接触層 2 を形成した以外は実施例 1 と同様にしてディスクを作製した。5 万回オーバーライト後のジッタを測定したところ、3.08 ns であり、ウィンドウ幅の 9 % と実用上十分小さいと確認できた。信号の振幅は、10 回オーバーライト後の信号の振幅と比べてほとんど変化がなく、バースト欠陥も見られなかった。また、このディスクに 1 回記録を行い、その時のバイトエラーレートを測定したところ 3.0×10^{-5} であった。記録した状態のまま、大気中、80℃の条件で 100 時間放置した。この後、同じ部分のバイトエラーレートを測定したところ、 3.3×10^{-5} とほとんど変化がなかった。さらに、この部分を 1 回オーバーライトしたところ、バイトエラーレートは、 3.9×10^{-5} とほとんど変化がないことが確認できた。この時のジッタは、3.40 ns であり、ウィンドウ幅の 10 % と良好な値であった。層間剥離が発生していないことも目視で確認した。

【0040】（比較例 1）接触層 1 を省いた以外は実施例 1 と同様にしてディスクを作製した。1 万回オーバーライト後のジッタを測定したところ、4.09 ns であり、ウィンドウ幅の 12 % と大きくなっており、信号の振幅は、10 回オーバーライト後の信号の振幅と 8 割程度に減少し、コントラストが低下していた。また、このディスクに 1 回記録を行い、その時のバイトエラーレートを測定したところ 2.9×10^{-5} であった。記録した状態のまま、大気中、80℃の条件で 100 時間放置した。この後、同じ部分のバイトエラーレートを測定したところ、 4.1×10^{-5} とほとんど変化がなかった。さらに、この部分を 1 回オーバーライトしたところ、エラーレートが大きすぎ測定できなかった。

【0041】（実施例 5）A1 ターゲットを酸素 16.7 %、アルゴン 63.3 % の混合ガスでスパッタして厚さ 2 nm の $Al_2O_{2.50}$ ($x = 0.50$) 接触層 1 を作製した以外は実施例 1 と同様にしてディスクを作製した。1 万回オーバーライト後のジッタを測定したところ、2.43 ns であり、ウィンドウ幅の 7.1 % と実用上十分小さいと確認できた。信号の振幅は、10 回オーバーライト後の信号の振幅と比べてほとんど変化がなく、バースト欠陥も見られなかった。また、このディスクに 1 回記録を行い、その時のバイトエラーレートを測定したところ 9.9×10^{-6} であった。記録した状態のまま、相対湿度 80 %、温度 90℃の条件で 70 時間放置した。この後、同じ部分のバイトエラーレートを測定したところ、 9.9×10^{-6} と全く変化がなかった。さらに、この部分を 1 回オーバーライトしたところ、バイトエラーレートは、 1.8×10^{-5} と変化が小さいことが確認できた。この時のジッタは、3.25 ns であり、ウィンドウ幅の 9.6 % と良好な値であった。層間剥離が発生していないことも目視で確認した。

【0042】（実施例 6）A1 ターゲットを酸素 15.

14

6 %、アルゴン 84.4 % の混合ガスでスパッタして厚さ 2 nm の $Al_2O_{2.12}$ ($x = 0.88$) 接触層 1 を作製した以外は実施例 1 と同様にしてディスクを作製した。1 万回オーバーライト後のジッタを測定したところ、2.45 ns であり、ウィンドウ幅の 7.2 % と実用上十分小さいと確認できた。信号の振幅は、10 回オーバーライト後の信号の振幅と比べてほとんど変化がなく、バースト欠陥も見られなかった。また、このディスクに 1 回記録を行い、その時のバイトエラーレートを測定したところ 1.7×10^{-6} であった。記録した状態のまま、相対湿度 80 %、温度 90℃の条件で 70 時間放置した。この後、同じ部分のバイトエラーレートを測定したところ、 1.7×10^{-6} と全く変化がなかった。さらに、この部分を 1 回オーバーライトしたところ、バイトエラーレートは、 1.8×10^{-5} と変化が小さいことが確認できた。この時のジッタは、3.20 ns であり、ウィンドウ幅の 9.4 % と良好な値であった。層間剥離が発生していないことも目視で確認した。

【0043】（実施例 7）A1 ターゲットを酸素 14.9 %、アルゴン 85.1 % の混合ガスでスパッタして厚さ 2 nm の $Al_2O_{1.87}$ ($x = 1.13$) 接触層 1 を作製した以外は実施例 1 と同様にしてディスクを作製した。1 万回オーバーライト後のジッタを測定したところ、2.44 ns であり、ウィンドウ幅の 7.2 % と実用上十分小さいと確認できた。信号の振幅は、10 回オーバーライト後の信号の振幅と比べてほとんど変化がなく、バースト欠陥も見られなかった。また、このディスクに 1 回記録を行い、その時のバイトエラーレートを測定したところ 3.3×10^{-6} であった。記録した状態のまま、相対湿度 80 %、温度 90℃の条件で 70 時間放置した。この後、同じ部分のバイトエラーレートを測定したところ、 3.3×10^{-6} と全く変化がなかった。さらに、この部分を 1 回オーバーライトしたところ、バイトエラーレートは、 1.3×10^{-5} と変化が小さいことが確認できた。この時のジッタは、3.3 ns であり、ウィンドウ幅の 9.7 % と良好な値であった。層間剥離が発生していないことも目視で確認した。

【0044】（実施例 8）A1 ターゲットを酸素 11.1 %、アルゴン 88.9 % の混合ガスでスパッタして厚さ 2 nm の $Al_2O_{1.28}$ ($x = 1.72$) 接触層 1 を作製した以外は実施例 1 と同様にしてディスクを作製した。1 万回オーバーライト後のジッタを測定したところ、2.44 ns であり、ウィンドウ幅の 7.1 % と実用上十分小さいと確認できた。信号の振幅は、10 回オーバーライト後の信号の振幅と比べてほとんど変化がなく、バースト欠陥も見られなかった。また、このディスクに 1 回記録を行い、その時のバイトエラーレートを測定したところ 1.0×10^{-5} であった。記録した状態のまま、相対湿度 80 %、温度 90℃の条件で 70 時間放置した。この後、同じ部分のバイトエラーレートを測定

15

じたとそろ、 1.0×10^{-5} と全く変化がなかった。さらに、この部分を1回オーバーライトしたところ、バイトエラーレートは、 1.9×10^{-5} と変化が小さいことが確認できた。この時のジッタは、 3.31 ns であり、ウィンドウ幅の9.7%と良好な値であった。層間剥離が発生していないことも目視で確認した。

【0045】(実施例9) Alターゲットを酸素7.0%、アルゴン93.0%の混合ガスでスパッタして厚さ2 nmの $\text{Al}_2\text{O}_{0.81}$ ($x=2.19$) 接触層1を作製した以外は実施例1と同様にしてディスクを作製した。1万回オーバーライト後のジッタを測定したところ、 3.14 ns であり、ウィンドウ幅の9.2%と実用上十分小さいと確認できた。信号の振幅は、10回オーバーライト後の信号の振幅と比べてほとんど変化がなかったが、わずかにバースト欠陥が発生していた。また、このディスクに1回記録を行い、その時のバイトエラーレートを測定したところ 6.6×10^{-6} であった。記録した状態のまま、相対湿度80%、温度90℃の条件で4時間放置した。この後、同じ部分のバイトエラーレートを測定したところ、 6.6×10^{-6} と全く変化がなかった。層間剥離が発生していないことも目視で確認した。

【0046】(実施例10) Al_2O_3 ターゲットをアルゴンガスでスパッタして厚さ2 nmの $\text{Al}_2\text{O}_{2.96}$ ($x=0.04$) 接触層1を作製した以外は実施例1と同様にしてディスクを作製した。1万回オーバーライト後のジッタを測定したところ、 3.00 ns であり、ウィンドウ幅の8.8%と実用上十分小さいと確認できた。信号の振幅は、10回オーバーライト後の信号の振幅と比べてほとんど変化がなく、バースト欠陥も見られなかった。また、このディスクに1回記録を行い、その時のバイトエラーレートを測定したところ 6.0×10^{-6} であった。記録した状態のまま、相対湿度80%、温度80℃の条件で70時間放置した。この後、同じ部分のバイトエラーレートを測定したところ、一部にバースト欠陥が見られたが、 3.0×10^{-4} であった。

【0047】(実施例11) 毎分30回転で回転させている、厚さ0.6 mm、直径12 cm、 $1.48 \mu\text{m}$ ピッチの案内溝付きのポリカーボネート製基板(ランド幅 $0.74 \mu\text{m}$ 、グルーブ幅 $0.74 \mu\text{m}$)上に、以下のスパッタリング成膜を行った。まず、真空容器内を $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ まで排気した後、 $2 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ のArガス雰囲気中で SiO_2 を20 mol%添加したZnSをスパッタし、基板上に膜厚93 nmの第1誘電体層を形成した。次に、Alターゲットを酸素11.1%、アルゴン88.9%の混合ガスでスパッタして厚さ2 nmの $\text{Al}_2\text{O}_{1.28}$ ($x=1.72$) 接触層1を作製した。続いて、Ge、Sb、Teからなる合金ターゲットをスパッタして、厚さ19 nmの組成 $\text{Ge}_{33.9}\text{Sb}_{15.6}\text{Te}_{50.5}$ [すなわち $(\text{Ge}_{0.5}\text{Te}_{0.5})_{0.710}(\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{0.6})_{0.290}$ 0.955 Sb 0.045] の記録層を得た。さら

16

に、Alターゲットを酸素11.1%、アルゴン88.9%の混合ガスでスパッタして厚さ2 nmの $\text{Al}_2\text{O}_{1.28}$ ($x=1.72$) 接触層2を作製した。続いて、第2誘電体層として第1誘電体層と同じ $\text{ZnS} \cdot \text{SiO}_2$ を13 nm形成し、この上に $\text{Al}_{97.5}\text{Cr}_{2.5}$ 合金をスパッタして膜厚110 nmの反射層を形成した。このディスクを真空容器より取り出した後、この反射層上にアクリル系紫外線硬化樹脂(大日本インキ(株)製SD-101)をスピンコートし、紫外線照射により硬化させて膜厚 $3 \mu\text{m}$ の樹脂層を形成し、次にスクリーン印刷機を用いて運動性の紫外線効果効果樹脂を塗布し、紫外線を照射した後、同様に作製したディスク2枚を貼り合わせて本発明の光記録媒体を得た。

【0048】このディスクに1回記録を行い、その時のバイトエラーレートを測ったところ 1.9×10^{-5} であった。記録した状態のまま、加湿などの湿度調節を行っていない空气中、80℃の条件で100時間放置した。この後、同じ部分のバイトエラーレートを測定したところ、 2.7×10^{-5} とほとんど変化がなかった。さらに、この部分を1回オーバーライトしたところ、バイトエラーレートは、 1.0×10^{-4} と実用上問題がないと確認できた。この時のジッタは、 3.3 ns であり、ウィンドウ幅の9.7%と良好な値であった。

【0049】(実施例12) 記録層の組成を $\text{Ge}_{34.1}\text{Sb}_{15.3}\text{Te}_{50.6}$ [すなわち $(\text{Ge}_{0.5}\text{Te}_{0.5})_{0.706}(\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{0.6})_{0.294}$ 0.965 Sb 0.035] とした以外は、実施例11と同様にして6層構成のディスクを作製した。

【0050】このディスクに1回記録を行い、その時のバイトエラーレートを測ったところ 7.8×10^{-5} であった。記録した状態のまま、加湿などの湿度調節を行っていない空气中、80℃の条件で100時間放置した。この後、同じ部分のバイトエラーレートを測定したところ、 1.00×10^{-4} とほとんど変化がなかった。さらに、この部分を1回オーバーライトしたところ、バイトエラーレートは、 1.7×10^{-4} と実用上問題がないと確認できた。この時のジッタは、 3.3 ns であり、ウィンドウ幅の9.7%と良好な値であった。

【0051】(実施例13) 記録層の組成を $\text{Ge}_{36.2}\text{Sb}_{13.0}\text{Te}_{50.8}$ [すなわち $(\text{Ge}_{0.5}\text{Te}_{0.5})_{0.747}(\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{0.6})_{0.253}$ 0.968 Sb 0.032] とした以外は、実施例11と同様にして6層構成のディスクを作製した。

【0052】このディスクに1回記録を行い、その時のバイトエラーレートを測ったところ 1.7×10^{-4} であった。記録した状態のまま、加湿などの湿度調節を行っていない空气中、80℃の条件で100時間放置した。この後、同じ部分のバイトエラーレートを測定したところ、 3.1×10^{-4} と実用上問題が無いことを確認した。さらに、この部分を1回オーバーライトしたところ

17

ろ、バイトエラーレートは、 4.14×10^{-4} と実用上問題がないと確認できた。この時のジッタは、 3.8 ns であり、ウィンドウ幅の 11.2% であった。

【0053】（実施例14）記録層の組成を $\text{Ge}_{39.6}\text{Sb}_{10.2}\text{Te}_{50.2}$ [すなわち $(\text{Ge}_{0.5}\text{Te}_{0.5})_{0.818}(\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{0.6})_{0.182}$ 0.969 $\text{Sb}_{0.031}$] とした以外は、実施例11と同様にして6層構成のディスクを作製した。

【0054】このディスクに1回記録を行い、その時のバイトエラーレートを測ったところ 1.5×10^{-3} であった。記録した状態のまま、加湿などの湿度調節を行っていない空气中、 80°C の条件で100時間放置した。この後、同じ部分のバイトエラーレートを測定したところ、 1.8×10^{-3} となった。さらに、この部分を1回オーバーライトしたところ、バイトエラーレートは、 1.3×10^{-3} と、オーバーライト前後でエラーレートが悪化することはなかった。この時のジッタは、 4.4 ns であり、ウィンドウ幅の 12.9% であった。

【0055】（実施例15）記録層の組成を $\text{Ge}_{27.0}\text{Sb}_{20.0}\text{Te}_{53.0}$ [すなわち $(\text{Ge}_{0.5}\text{Te}_{0.5})_{0.555}(\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{0.6})_{0.445}$ 0.973 $\text{Sb}_{0.027}$] とした以外は、実施例11と同様にして6層構成のディスクを作製した。

【0056】このディスクに1回記録を行い、その時のバイトエラーレートを測ったところ 3.5×10^{-5} であった。記録した状態のまま、加湿などの湿度調節を行っていない空气中、 80°C の条件で100時間放置した。この後、同じ部分のバイトエラーレートを測定したところ、 4.1×10^{-4} と少し上昇が見られた。さらに、この部分を1回オーバーライトしたところ、バイトエラーレートは、 6.5×10^{-5} と、オーバーライト前後でエラーレートが悪化することはなかった。この時のジッタは、 3.1 ns であり、ウィンドウ幅の 9.1% であった。

【0057】（比較例2）記録層の組成を $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [すなわち $(\text{Ge}_{0.5}\text{Te}_{0.5})_{0.444}(\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{0.6})_{0.556}$] とした以外は、実施例11と同様にして6層ディスクを得た。

【0058】このディスクに1回記録を行い、その時のバイトエラーレートを測ったところ 2.7×10^{-5} であった。記録した状態のまま、 90°C 、相対湿度 80% の条件で140時間放置した。この後、同じ部分のバイトエラーレートを測定したところ、エラーとなりバイトエラーレートの測定ができなかった。再生波形を観察したところ、振幅が大きく低下しており、非晶部の一部が結晶化しているものと推定された。

【0059】また、記録層の組成を $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ [すなわち $(\text{Ge}_{0.5}\text{Te}_{0.5})_{0.287}(\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{0.6})_{0.714}$] としても、 90°C 、相対湿度 80% の条件で140時間放置すると、バイトエラーレートが $5.$

18

3×10^{-3} から、測定不可能と大きく劣化した、アーカイバル特性が不十分であった。

【0060】（比較例3）記録層の組成を $\text{Ge}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ [すなわち $(\text{Ge}_{0.5}\text{Te}_{0.5})_{1.00}(\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{0.6})_{0.00}$ 1.00 $\text{Sb}_{0.00}$] とした以外は、実施例11と同様にして6層ディスクを作製した。

【0061】このディスクに1回記録を行い、その時のバイトエラーレートを測ったところ測定が不可能であった。これは、ジッタが悪いためであり、このときのジッタの値は 20% であった。

（実施例15）毎分30回転で回転させている、厚さ 0.6 mm 、直径 12 cm 、 $1.23 \mu\text{m}$ ピッチの案内溝付きのポリカーボネート製基板（ランド幅 $0.615 \mu\text{m}$ 、グルーブ幅 $0.615 \mu\text{m}$ ）上に、以下のスパッタリング成膜を行った。まず、真空容器内を $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ まで排気した後、 $2 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ の Ar ガス雰囲気中で SiO_2 を $20 \text{ mol}\%$ 添加した ZnS をスパッタし、基板上に膜厚 150 nm の第1誘電体層を形成した。次に、 Al ターゲットを酸素 11.1% 、アルゴン 88.9% の混合ガスでスパッタして厚さ 2 nm の Al_2O_3 $(x=1.72)$ 接触層1を作製した。続いて、 Ge 、 Sb 、 Te からなる合金ターゲットをスパッタして、厚さ 12 nm の組成 $\text{Ge}_{27.6}\text{Sb}_{18.5}\text{Te}_{53.9}$ [すなわち $(\text{Ge}_{0.5}\text{Te}_{0.5})_{0.558}(\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{0.6})_{0.442}$ 0.99 $\text{Sb}_{0.01}$] の記録層を得た。さらに、 Al ターゲットを酸素 11.1% 、アルゴン 88.9% の混合ガスでスパッタして厚さ 2 nm の Al_2O_3 $(x=1.72)$ 接触層2を作製した。続いて、第2誘電体層として第1誘電体層と同じ $\text{ZnS} \cdot \text{SiO}_2$ を 23 nm 形成し、この上に $\text{Al}_{98.0}\text{Cr}_{2.0}$ 合金をスパッタして膜厚 90 nm の反射層を形成した。このディスクを真空容器より取り出した後、この反射層上にアクリル系紫外線硬化樹脂（大日本インキ（株）製SD-101）をスピンコートし、紫外線照射により硬化させて膜厚 $3 \mu\text{m}$ の樹脂層を形成し、次にスクリーン印刷機を用いて遅効性の紫外線硬化樹脂を塗布し、紫外線を照射した後、同様に作製したディスク2枚を貼り合わせて本発明の光記録媒体を得た。

【0062】このディスクの記録特性評価を条件2で行った。10回オーバーライト記録を行い、ジッタを測定したところ、 1.53 ns であり、ウィンドウ幅の 9.0% と良好な値であった。記録した状態のまま、加湿などの湿度調節を行っていない空气中、 80°C の条件で100時間放置した。この後、同じ部分のジッタを測定したところ、 1.53 ns と変化がなかった。さらに、この部分を1回オーバーライトしたところ、ジッタは 2.0 ns で、ウィンドウ幅の 11.8% と良好な値で実用上問題がないと確認できた。

（実施例16）接触層2を、 Ge ターゲットを酸素 41

19

%、アルゴン59%の混合ガスでスパッタし厚さ2nmのGeN_{1.2}とした以外は実施例1と同様にしてディスクを作製した。

【0063】このディスクの記録特性評価を条件2で行った。10回オーバーライト記録を行い、ジッタを測定したところ、1.51nsであり、ウインドウ幅の8.9%と良好な値であった。記録した状態のまま、加湿などの湿度調節を行っていない空气中、80℃条件で10*

20

*0時間放置した。この後、同じ部分のジッタを測定したところ、1.51nsと変化がなかった。さらに、この部分を1回オーバーライトしたところ、ジッタは1.95nsで、ウインドウ幅の11.5%と良好な値で実用上問題がないと確認できた。

【0064】

【発明の効果】本発明によれば初期および長期保存後の良好な記録特性を有する光記録媒体が得られる。

*

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H111 EA04 EA12 EA23 EA32 EA40
 FA01 FA11 FA12 FA21 FA24
 FA25 FA27 FB03 FB04 FB05
 FB08 FB09 FB12 FB20 FB30
 5D029 JA01 JB35 JC17 JC18 LA12
 LA14 LB01 LB11 LC21

*